

## NOVEL BLUE-EMITTING MATERIAL FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE

**Patent number:** JP10330744  
**Publication date:** 1998-12-15  
**Inventor:** SHI JIANMIN; CHEN CHIN HSIN; KLUBEK KEVIN P  
**Applicant:** EASTMAN KODAK CO  
**Classification:**  
 - international: C09K11/06; H05B33/14  
 - european:  
**Application number:** JP19980130311 19980513  
**Priority number(s):**

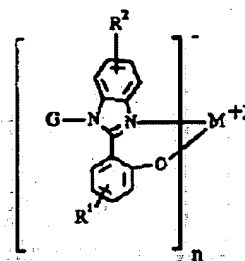
## Also published as:

EP0878529 (A2)  
 EP0878529 (A2)  
 US5755999 (A1)  
 JP10330744 (A)  
 EP0878529 (A3)

## Abstract of JP10330744

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a luminescent material which emits blue electroluminescence at high efficiency and is useful for providing an organic electroluminescent device for emitting visible light in a wide range by including a specified organometal complex having o-(N-aryl-2-benzimidazolyl)phenol ligands.

**SOLUTION:** This material containing a compound of the formula (wherein (n) is 2 or 3; M is a divalent or trivalent metal; G is a (substituted) (hetero) 6-24 C aryl, the substituent is a (halo) 1-8 C alkyl, a (halo) 1-18 C alkoxy, a halogen, cyano, amino, amido, sulfonyl or carbonyl; R<1> and R<2> are each H, a (halo) 1-18 C alkyl, a halogen, cyano, amino, amido, sulfonyl, carbonyl or 5-24 atoms for completing a fused aromatic ring, M is desirably Be, Mg, Sr or the like when n=2, and is Al, Ga or the like when n=3; and G is desirably naphthyl, anthracenyl, quinolyl or the like).



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-330744

(43)公開日 平成10年(1998)12月15日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

C 0 9 K 11/06

H 0 5 B 33/14

識別記号

6 6 0

F I

C 0 9 K 11/06

H 0 5 B 33/14

6 6 0

B

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 20 頁)

(21)出願番号 特願平10-130311

(22)出願日 平成10年(1998) 5月13日

(31)優先権主張番号 08/857, 747

(32)優先日 1997年5月16日

(33)優先権主張国 米国 (US)

(71)出願人 590000846

イーストマン コダック カンパニー  
アメリカ合衆国, ニューヨーク14650, ロ  
チェスター, ステイト ストリート343

(72)発明者 ジェンミン シー

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ウェブ  
スター グラウス ポイント 34

(72)発明者 チン シン チェン

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 メンド  
ン シャトー プレイス 6

(72)発明者 ケビン ビー クラベク

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ロチェ  
スター デューイ アベニュー 4698

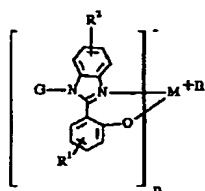
(74)代理人 弁理士 吉田 研二 (外2名)

(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネセンスデバイスのための新規青色発光材料

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 新規のクラスの発光金属キレートを提供す  
る。

【解決手段】



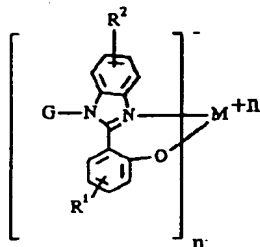
(式中、nは2または3の整数であり、Mは二価の金属または三価の金属であり、Gは置換あるいは未置換アリール基または置換あるいは未置換ヘテロアリール基であって、アリール基及びヘテロアリール基のどちらも6から24の炭素原子を有するものであり、置換アリールあるいはヘテロアリール基は1から8の炭素原子を有するアルキルあるいはハロアルキル基、1から18の炭素原子を有するアルコキシあるいはハロアルコキシ基、ハロゲン、シアノ、アミノ、アミド、スルホニル、カルボニル、アリール、あるいはヘテロアリールであり、R<sup>1</sup>及

びR<sup>2</sup>はそれぞれ、水素、1から18の炭素原子を有するアルキルあるいはハロアルキル基、ハロゲン、シアノ、アミノ、アミド、スルホニル、カルボニル及び縮合芳香環を完成させるために必要な5から24の原子である)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の化学式の化合物を含むことを特徴とする発光材料。

## 【化1】



(式中、 $n$ は2または3の整数であり、 $M$ は二価の金属または三価の金属であり、 $G$ は置換あるいは未置換アリール基または置換あるいは未置換ヘテロアリール基であって、アリール基及びヘテロアリール基のどちらも6から24の炭素原子を有するものであり、置換アリールあるいはヘテロアリール基は1から8の炭素原子を有するアルキルあるいはハロアルキル基、1から18の炭素原子を有するアルコキシあるいはハロアルコキシ基、ハロゲン、シアノ、アミノ、アミド、スルホニル、カルボニル、アリール、あるいはヘテロアリールであり、 $R^1$ 及び $R^2$ はそれぞれ、水素、1から18の炭素原子を有するアルキルあるいはハロアルキル基、ハロゲン、シアノ、アミノ、アミド、スルホニル、カルボニル及び縮合芳香環を完成させるために必要な5から24の原子である)

【請求項2】 上記金属 $M$ は、 $n$ が2の場合、 $Be$ 、 $Mg$ 、 $Sr$ 、 $Ba$ 、 $Ca$ 、 $Zn$ 、 $Cd$ 、 $Hg$ 、 $Pd$ 及び $Cu$ からなるグループから選択された2価の金属であり、 $n$ が3の場合、 $Al$ 、 $Ga$ 、 $In$ 及び $Tl$ からなるグループから選択された3価の金属であることを特徴とする請求項1記載の発光材料。

【請求項3】 上記 $G$ は、置換または未置換アリール基である場合、ナフチル、アントラセニル、ピレニル、ペリレニル、ビリジニル、チオフェニル、キノリニルまたはアクリジニルなどの置換または未置換ヘテロアリール基を含むことを特徴とする請求項1記載の発光材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は新規発光材料に関し、より詳細には新規クラスの金属キレート発光材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】有機エレクトロルミネセンス(EL)デバイスにおいて使用される有機金属錯体発光材料はすでに報告されている。共に譲渡され、1988年、1月19日に発行されたアメリカ合衆国特許第4,720,432号では、発光媒体として、有機金属錯体、8-キノリノレート金属キレートをを用いた効率のよい有機E

Lデバイスが開示されている。共に譲渡され、1992年、8月25日に発行されたアメリカ合衆国特許第5,141,671号では、置換8-キノリノレート配位子の金属キレートに属する青色発光材料が開示されている。1995年5月10日に公告された欧州特許出願EP 0,652,273(A1)号では、2-( $\alpha$ -ヒドロキシフェニル)-ベンゾキサゾールまたはベンゾチアゾールの有機金属錯体を使用するエレクトロルミネセンスデバイス用有機発光材料が開示された。1996年3月13日に公告された欧州特許出願EP 0,700,917(A2)では、エレクトロルミネセンスデバイスに使用するための新しいクラスの有機発光材料が開示された。その中では、有機金属は2-( $\alpha$ -ヒドロキシフェニル)-ベンゾキサゾールまたはベンゾチアゾール錯体及び他の配位子と金属とを混合させることにより調製されている。

【0003】更に、色、安定性、効率及び製造方法など、有機ELデバイスの改良がアメリカ合衆国特許第4,356,429号、第4,539,507号、第4,720,432号、第4,885,211号、第5,151,629号、第5,150,006号、第5,141,671号、第5,073,446号、第5,061,569号、第5,059,862号、第5,059,861号、第5,047,687号、第4,950,950号、第4,769,292号、第5,104,740号、第5,227,252号、第5,256,945号、第5,069,975号、第5,122,711号、第5,366,811号、第5,126,214号、第5,142,343号、第5,389,444号、第5,458,977号、第5,554,450号、第5,593,788号に開示されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】新規のクラスの発光金属キレートを提供しようとするものである。

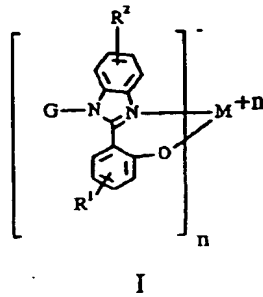
## 【0005】

【課題を解決するための手段】この発明では、 $\alpha$ -(N-アリール-2-ベンズイミダゾリル)フェノール配位子を有する有機金属錯体に属する新規クラスの発光材料は効率の高い青色エレクトロルミネセンスを生成することができるが見いだされている。これらの材料はまた、広範囲の可視色のELデバイスを製造するのに使用することができる。

【0006】上記目的は構造式(I)の化合物を含む発光材料において達成されることである。

## 【0007】

## 【化2】



(式中、 $n$ は2または3の整数であり、 $M$ は二価の金属または三価の金属であり、 $G$ は置換あるいは未置換アリール基または置換あるいは未置換ヘテロアリール基であり、アリール基及びヘテロアリール基のどちらも6から24の炭素原子を有し、置換アリールあるいはヘテロアリール基は1から8の炭素原子を有するアルキルあるいはハロアルキル基、1から18の炭素原子を有するアルコキシあるいはハロアルコキシ基、ハロゲン、シアノ、アミノ、アミド、スルホニル、カルボニル、アリール、あるいはヘテロアリールであり、 $R^1$ 及び $R^2$ はそれぞれ、水素、1から18の炭素原子を有するアルキルあるいはハロアルキル基、ハロゲン、シアノ、アミノ、アミド、スルホニル、カルボニル及び縮合芳香環を完成させるために必要な5から24の原子である)

本発明によれば、新規クラスのキレートは $\sigma$ -( $N$ -アリール-2-ベンズイミダゾリル)フェノール配位子を有することが発見されている。この発明は特に有機エレクトロルミネセンス(EL)デバイスにおいて使用するのに適しているが、電子輸送キャリアとして使用するのにも適している。電子輸送キャリアはELデバイスにおいても使用できるし、他の電気光学デバイスにおいても使用できる。更に、この発明は特に電子写真コピーに適するのに適した光導電性素子においても使用することができる。

【0008】1つの観点では、この発明は $\sigma$ -( $N$ -アリール-2-ベンズイミダゾリル)フェノール配位子を有する金属キレートの新規クラスの発光材料に関する。

【0009】他の観点においては、この発明は $\sigma$ -( $N$ -アリール-2-ベンズイミダゾリル)フェノール配位子を有すると共に可視光ルミネセンスを発光することができる金属キレートの新規クラスの発光材料に関する。

【0010】更に他の観点においては、この発明は $\sigma$ -( $N$ -アリール-2-ベンズイミダゾリル)フェノール配位子を有すると共に有機ELデバイスにおける要素として使用することができる金属キレートの新規クラスの発光材料に関する。

【0011】

【発明の実施の形態】この発明のこれらの及び他の利点は図面と関連させて示す以下の詳細な説明により、より理解されるであろう。

【0012】この発明は特にELデバイスに使用するの

に適しており、そのためそれらの適用について述べる。本発明にかかるELデバイス100の概略を図1に図示する。支持体はガラスあるいはプラスチックなどの電気的には絶縁性、光学的に透明な材料である層102である。アノード104は有機EL媒体108によりカソード106から分離されており、この媒体108は図示されているように有機薄膜の2つの積層から構成されている。アノード上に位置する層110は有機EL媒体の正孔輸送層を形成する。媒体という用語には1つ以上の層が含まれていることが理解されるであろう。正孔輸送層上には層112が位置しており、有機EL媒体の電子輸送層を形成する。アノード及びカソードはそれぞれ、導線116及び118により外部ACまたはDC電源114に接続されている。電源はパルス、周期、連続とすることができる。

【0013】作動中、ELデバイスはダイオードとして考えることができ、アノードがカソードよりも高い電位にあると順方向にバイアスがかかる。これらの条件下では、正孔(正電荷キャリア)はアノードから正孔輸送層に注入され、電子は電子輸送層に注入される。注入された正孔および電子はそれぞれ、矢印120及び122で示されるように反対の電荷を有する電極に向かって移動する。この結果、正孔-電子の再結合が起こり、一部は光としてエネルギーが放出され、エレクトロルミネセンスが生成される。

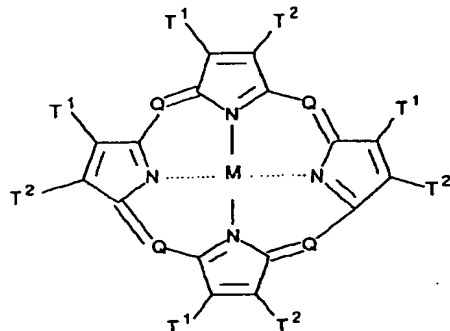
【0014】正孔と電子が再結合する領域は再結合ゾーンとして知られている。特に、エレクトロルミネセンスが生成される可能性が最も高い正孔輸送層と電子輸送層間の界面付近に再結合を制限するためには2層デバイス構造が設計される。この再結合限定スキームはタング(Tang)及びヴァンスライク(Van Slyke)、[応用物理学報告(Applied Physics Letters)、Volume 51, p. 913, 1987年]により開示され、適した仕事関数のキャリア注入電極と適当なキャリア移動度の輸送材料を選択することにより実行されている。有機層間のこの界面から離れると、とりわけ注入電極あるいはその付近では、正孔と電子の再結合は、導電性表面による発光消滅効果により一般にはずっと発光性が減少する。

【0015】図2に図示した有機ELデバイス200は本発明の他の好ましい実施例を例示したものである。絶縁性の透明支持体は層202である。アノード204はEL媒体208によりカソード206と分離される。EL媒体208は図示されているように有機薄膜の3つの積層から構成される。アノード204に隣接する層210は正孔輸送層である。カソード206に隣接する層214は電子輸送層である。正孔輸送層と電子輸送層との間にある層212は発光層である。この発光層はまた、正孔と電子が再結合する再結合層としても機能する。

【0016】デバイス100と200の配置は、デバイ

ス200では正孔-電子再結合、ひいてはエレクトロルミネセンスのための部位として主に機能する追加の発光層が導入されていることを除き同様である。この点では、個々の有機層の機能は別個のものであり、そのため別々に最適化することができる。このため、発光層あるいは再結合層は所望のEL色と共に高い発光効率を有するように選択することができる。同様に、電子及び正孔輸送層は主にキャリア輸送特性に関し最適化することができる。

【0017】有機デバイス300はこの発明の更に別の好ましい実施の形態を例示したものである。絶縁性の透明支持体は層302である。アノード304はEL媒体308によりカソード306から分離される。EL媒体308は図示されるように有機薄膜の5つの積層から構成される。アノード層304の上面に配置されているのは、順に正孔注入層310、正孔輸送層312、発光層314、電子輸送層316、及び電子注入層318である。デバイス300の構造は、アノード、カソードそれぞれの注入効率を改善するために正孔注入層と電子注入層が追加されていることを除いてデバイス200と同様である。ELデバイスはデバイス性能を過度に害しなければ有機EL媒体中に存在する正孔あるいは電子注入層のいずれかを有する様に構成してもよいことは理解される。



(式中、Qは—N=または—C(R)=であり、Mは金属、金属酸化物、または金属ハロゲン化物であり、Rはハロゲン、アルキル、アラルキル、アリール、またはアルカリルであり、T<sup>1</sup>及びT<sup>2</sup>は水素、または共に不飽和6員環を完成させるものを表し、アルキルまたはハロゲンなどの置換基を含むことができる。好ましい6員環は炭素、硫黄、窒素環原子で形成されるものである。好ましいアルキル部分は約1から6の炭素原子を含むもので

【0018】ELデバイス100、200及び300用基板は電気的に絶縁性で、透光性である。透光性は基板を通してEL発光を見るのに望ましい。EL発光を上部電極を通して見るような適用では、支持体の透過性特性は重要ではなく、そのため不透明な半導体やセラミックウエハなどの適当な基板を使用することができる。もちろん、これらのデバイス配置では透光性上部電極を備える必要がある。

【0019】有機EL媒体の組成を、特にデバイス構造300に関して、以下に説明する。

【0020】ポルフィリン化合物を含む層は有機ELデバイスの正孔注入層を形成する。ポルフィリン化合物はどのようなものでも良く、天然物あるいは合成物でもよく、ポルフィン自体を含むポルフィリン構造から誘導されたあるいはポルフィリン構造を含ものである。ポルフィリン化合物の幾つかがアルドラー(Aldler)のアメリカ合衆国特許第3,935,031号あるいはタング(Tang)のアメリカ合衆国特許第4,356,429号により開示されている。この開示内容はこの中で参照され、引用されており、採用することができる。

【0021】好ましいポルフィリン化合物は構造式(I)の化合物である。

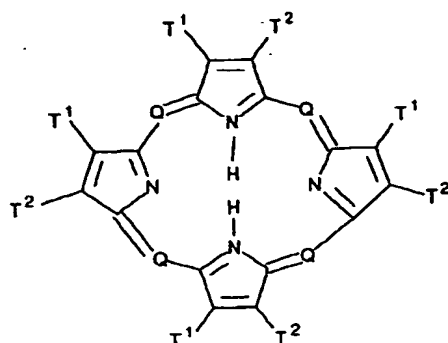
【0022】  
【化3】

## (II)

あり、一方フェニルは好ましいアリール部分を構成する。

【0023】代わりの好ましい型では、ポルフィリン化合物は構造式(II)のものとは異なり金属原子の代わりに2つの水素で置換されており、構造式(III)で示される通りである。

【0024】  
【化4】



(III)

有効なポルフィリン化合物の非常に好ましい例は金属を含まないフタロシアニン及び金属を含むフタロシアニンである。一般のポルフィリン化合物及び特別なフタロシアニンは金属を含むことができるが、金属は2以上の正の原子価を有することが好ましい。好ましい金属の例としては、コバルト、マグネシウム、亜鉛、パラジウム、ニッケルであり、特に銅、鉛、白金が好ましい。

【0025】有効なポルフィリン化合物の例としては以下の通りである。

【0026】ポルフィン

1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン銅(II)

1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン亜鉛(II)

銅フタロシアニン

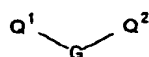
クロムフタロシアニンフルオリド

有機ELデバイスの正孔輸送層は少なくとも1つの正孔輸送芳香族第三アミンを含む。後者は少なくとも3個の窒素原子を含む化合物であると理解される。その窒素原子は炭素原子にのみ結合され、その炭素原子の少なくとも1つは芳香族環の構成要素である。1つの型では、芳香族第三アミンはモノアリアルアミン、ジアリアルアミン、トリアリアルアミンまたは高分子アリアルアミンなどのアリアルアミンとすることができる。単量体トリアリアルアミンの例がクラブフェル (Klupfel) らのアメリカ合衆国特許第3, 180, 730号で例示されている。ビニルあるいはビニルラジカルで置換された及び/または少なくとも1つの活性水素含有基を含む他の適したトリアリアルアミンはブラントレイ (Brantley) らのアメリカ合衆国特許第3, 567, 450号及び第3, 658, 520号で開示されている。

【0027】他のクラスの芳香族第三アミンは少なくとも2つの芳香族第三アミン部分を含むものである。そのような化合物としては構造式 (IV) で示されるものが挙げられる。

【0028】

【化5】



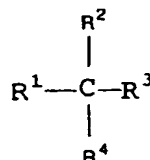
(IV)

(式中、 $Q^1$ 及び $Q^2$ は別個の芳香族第三アミン部分であり、 $G$ はアリーレン、シクロアルキレン、またはアルキレン基などの炭素炭素結合の結合基である。)

構造式 (IV) を満たし2つのトリアリアルアミン部分を含む好ましいクラスのトリアリアルアミンは構造式 (V) を満たすものである。

【0029】

【化6】



(V)

(式中、 $R^1$ 及び $R^2$ はそれぞれ別個に、水素原子、アリアル基、またはアルキル基であり、または $R^1$ 及び $R^2$ は共にシクロアルキル基を完成させる原子であり、 $R^3$ 及び $R^4$ はそれぞれ別個に、アリアル基であり、更に構造式 (VI) で示されるジアリアル置換アミノ基と置換される。)

【化7】



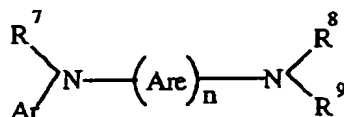
(VI)

(式中、 $R^5$ 及び $R^6$ は別個に選択されたアリアル基である。)

他の好ましいクラスの芳香族第三アミンはテトラアリアルジアミンである。好ましいテトラアリアルジアミンは化学式 (VII) で示されるような、1つのアリーレン基を介して結合された2つのジアリアルアミノ基を含む。

【0030】

【化8】



(式中、Areはアリレン基であり、nは1から4の整数であり、Ar、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は別個に選択されたアリール基である。)

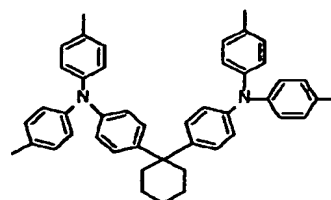
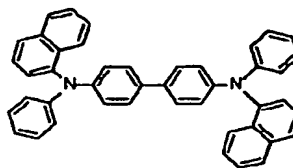
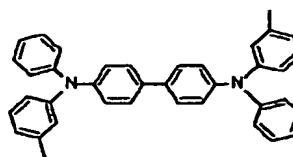
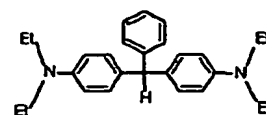
前記構造式(IV)、(V)、(VII)の様々なアルキル、アルキレン、アリール及びアリレン部分はそれぞれ、置換することもできる。典型的な置換基はアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、及びフッ化物、塩化物及び臭化物などのハロゲンなどが挙げられる。様々なアルキル及びアルキレン部分は典型的には約1から6の炭素原子を含む。シクロアルキル部分は3から約10の炭素原子を含むことができるが、典型的には5、6、7員環の炭素原子、例えば、シクロベンチル、シクロヘキシル及びシクロヘプチル環構造を含む。アリール及びアリレン部分はフェニル及びフェニレン部分であることが好ましい。

【0031】グループI：有効な正孔輸送化合物の例は以下の通りである。

【0032】

【化9】

(VII)



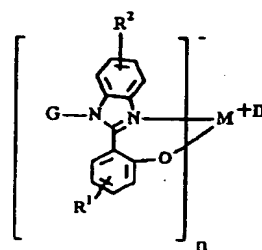
有機EL媒体の発光層は発光材料または蛍光材料から構成され、エレクトロルミネセンスはこの領域での電子-正孔対再結合の結果生成する。最も簡単な構成では、発光層は単一成分、すなわち高い蛍光効率を有する1つの純粋な材料から構成される。良く知られた材料はトリス(8-キノリネート)アルミニウム(Alq)であり、優れた緑色のエレクトロルミネセンスを生成する。発光層の好ましい実施の形態は、1以上の蛍光染料成分がドーパされたホスト材料から成る多成分材料を含む。この方法を用いると、効率の高いELデバイスを構成することができる。同時に、ELデバイスの色は共通のホスト材料中で異なる発光波長の蛍光染料を用いることにより変えることができる。このドーパントスキームはタンガラにより応用物理学ジャーナル(J. Applied Physics), Vol.65, p.3610-3616, 1989, 及びアメリカ合衆国特許第4,769,292号で、Alqを用いるELデバイスについてかなり詳細に説明されている。

【0033】ホスト材料中に存在して発光の色相を改良できるドーパントとして蛍光染料を選択するための重要な関係はバンドギャップ電位の比較である。バンドギャップ電位は分子の最も高い占有された分子軌道と最も低い占有されていない分子軌道とのエネルギー差で規定される。ホストからドーパント分子への効率の良いエネルギー移動のためには、ドーパントのバンドギャップがホスト材料のバンドギャップより小さいことが必要である。ベンザゾールなどの青色ホストを使用する1つの利点は、そのバンドギャップが十分大きいので青色発光する通常有効な蛍光染料の範囲にエネルギーを効果的に移動させることができることである。これらの青色ドーパントには、クマリン、スチルベン、ジスチリルスチルベン、アントラセン誘導体、テトラセン、ペリレン及び他の共役ベンゼノイドなどが挙げられる。長波長でEL発光するための他のドーパントには、クマリン、ローダミン及び他の緑色または赤色発光蛍光染料が挙げられる。

【0034】本発明の実行においては、電子-正孔再結合に応じて発光が起きるEL発光層を形成するホスト材料は化学式Iで示される有機金属錯体あるいはこれらの有機金属錯体の混合物で構成される。有機金属錯体に対するドーパントには上記蛍光染料が挙げられる。この材料を図1の層112、図2の層212、または図3の層314に使用すると、効率のよい青色エレクトロルミネセンスが容易に得られる。

【0035】

【化10】



I

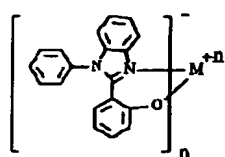
(式中、nは2または3の整数であり、Mは二価の金属または三価の金属であり、Gは置換あるいは未置換アリール基、または置換あるいは未置換ヘテロアリール基で、アリール基及びヘテロアリール基のどちらも6から24の炭素原子を有するものであり、置換アリール基またはヘテロアリール基は1から8の炭素原子を有するアルキル基またはハロアルキル基、1から18の炭素原子を有するアルコキシ基またはハロアルコキシ基、ハロゲン、シアノ、アミノ、アミド、スルホニル、カルボニル、アリール、またはヘテロアリールであり、R¹及びR²は別個に水素、1から18の炭素原子を有するアルキル基またはハロアルキル基、ハロゲン、シアノ、アミノ、アミド、スルホニル、カルボニル、及び縮合芳香環を完成させるのに必要な5から24の原子である。)

以下の分子構造はこの発明の要件を満足する好ましい有機金属錯体の特別な例を構成する。

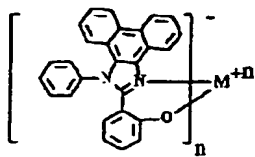
【0036】

【化11】

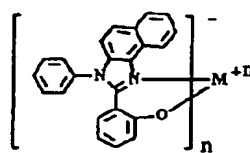




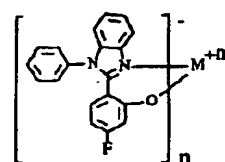
I-01



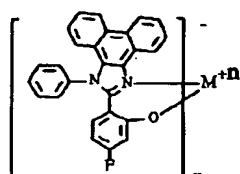
I-02



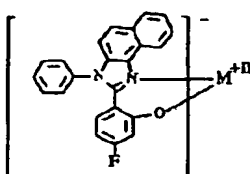
I-03



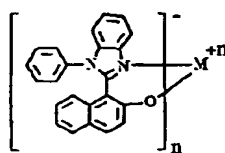
I-04



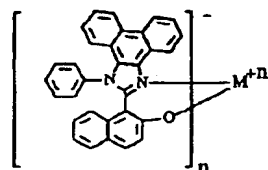
I-05



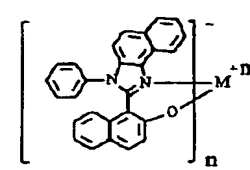
I-06



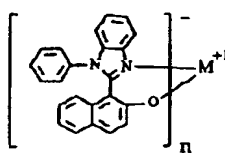
I-07



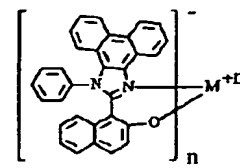
I-08



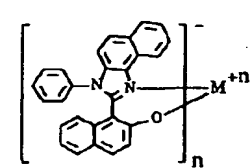
I-09



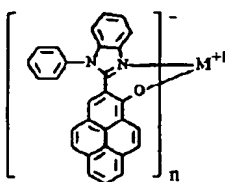
I-10



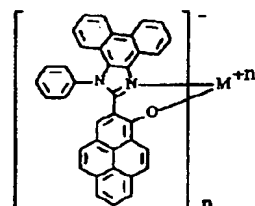
I-11



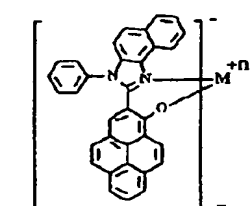
I-12



I-13



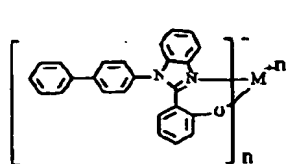
I-14



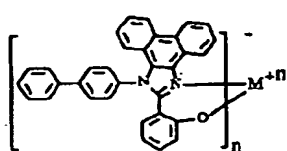
I-15

(式中、 $n$ は2または3の整数であり、 $M$ は二価の金属または三価の金属であり、 $n=2$ である場合、 $M$ はBe, Mg, Sr, Ba, Ca, Zn, Cd, Hg, Pd, Cuから成るグループから選択された二価の金属で

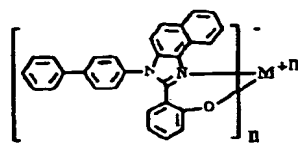
あり、 $n=3$ である場合、 $M$ はAl, Ga, In, Tlから成るグループから選択された三価の金属である。)グループII【化12】



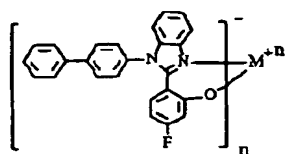
II-01



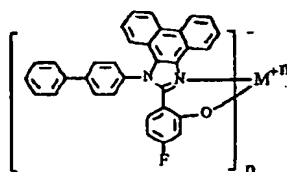
II-02



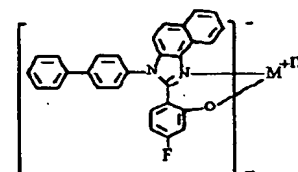
II-03



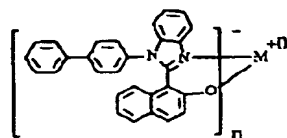
II-04



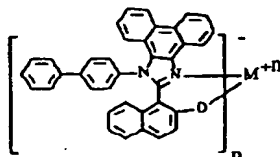
II-05



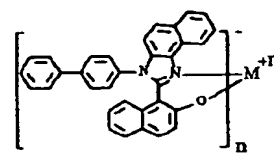
II-06



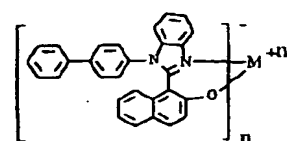
II-07



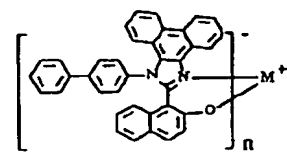
II-08



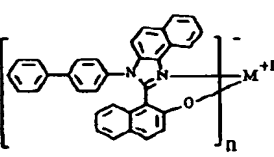
II-09



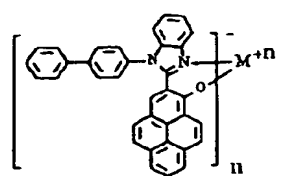
II-10



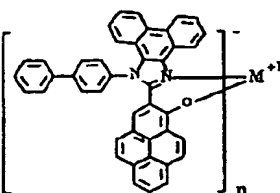
II-11



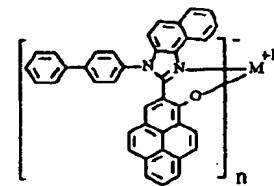
II-12



II-13



II-14



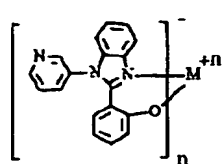
II-15

(式中、 $n$ は2または3の整数であり、 $M$ は二価の金属または三価の金属であり、 $n=2$ である場合、 $M$ はBe, Mg, Sr, Ba, Ca, Zn, Cd, Hg, Pd, Cuから成るグループから選択された二価の金属で

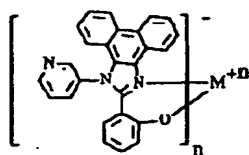
あり、 $n=3$ である場合、 $M$ はAl, Ga, In, Tlから成るグループから選択された三価の金属である。)

グループIII

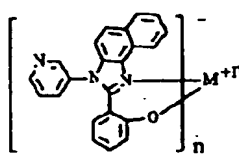
【化13】



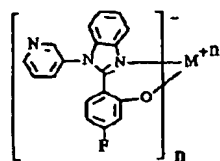
III-01



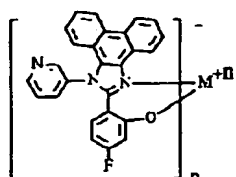
III-02



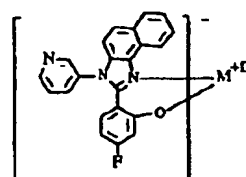
III-03



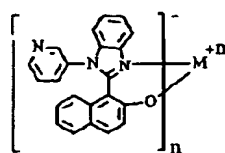
III-04



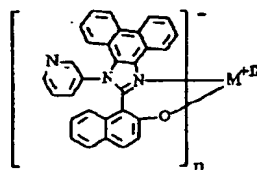
III-05



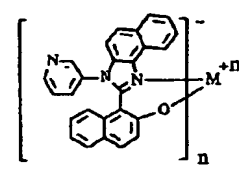
III-06



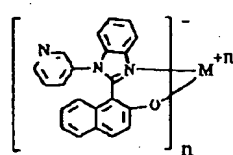
III-07



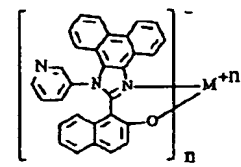
III-08



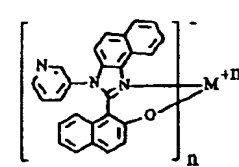
III-09



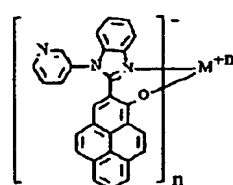
III-10



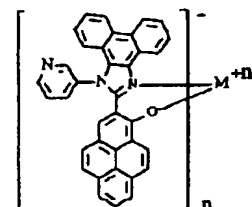
III-11



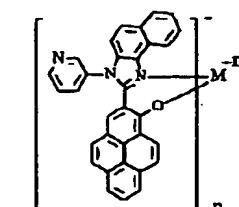
III-12



III-13



III-14



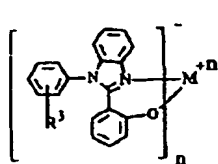
III-15

(式中、 $n$ は2または3の整数であり、 $M$ は二価の金属または三価の金属であり、 $n=2$ である場合、 $M$ はBe, Mg, Sr, Ba, Ca, Zn, Cd, Hg, Pd, Cuから成るグループから選択された二価の金属で

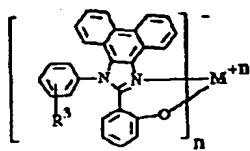
あり、 $n=3$ である場合、 $M$ はAl, Ga, In, Tlから成るグループから選択された三価の金属である。)

グループIV

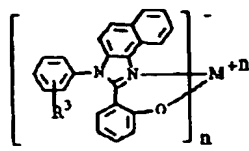
【化14】



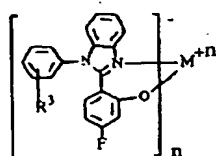
IV-01



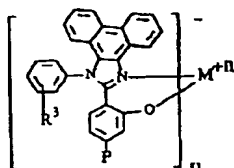
IV-02



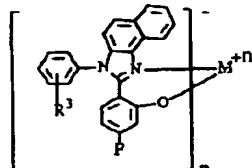
IV-03



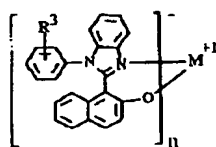
IV-04



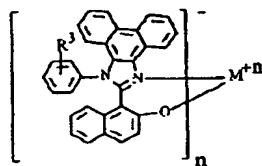
IV-05



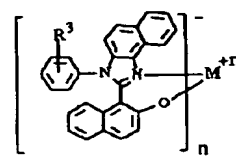
IV-06



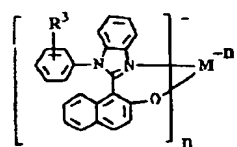
IV-07



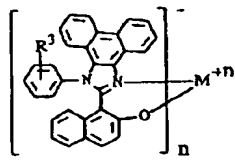
IV-08



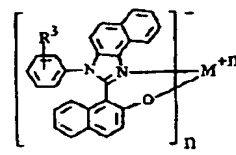
IV-09



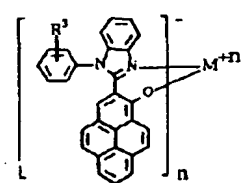
IV-10



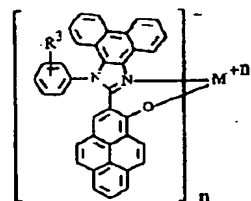
IV-11



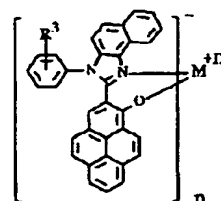
IV-12



IV-13



IV-14



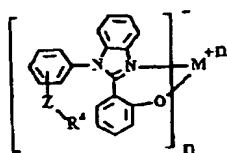
IV-15

(式中、 $n$ は2または3の整数であり、 $M$ は二価の金属または三価の金属であり、 $n=2$ である場合、 $M$ はBe, Mg, Sr, Ba, Ca, Zn, Cd, Hg, Pd, Cuから成るグループから選択された二価の金属であり、 $n=3$ である場合、 $M$ はAl, Ga, In, Tlから成るグループから選択された三価の金属であり、 $R$

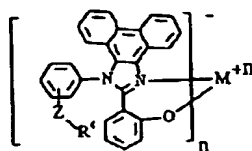
<sup>3</sup>はそれぞれ、ハロゲン、1から18の炭素原子を有するアルキル、シアノ、スルホニル、カルボニル、及び縮合芳香環を完成させるのに必要な5から24の原子である。)

グループV

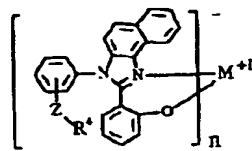
【化15】



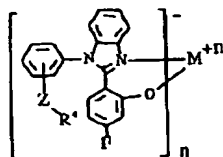
V-01



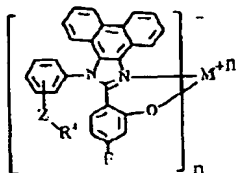
V-02



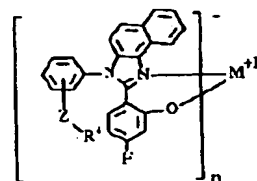
V-03



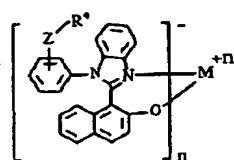
V-04



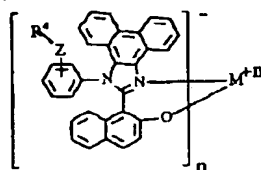
V-05



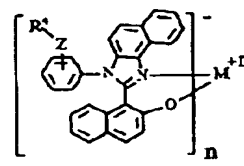
V-06



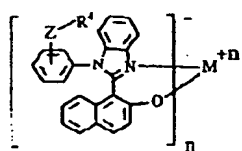
V-07



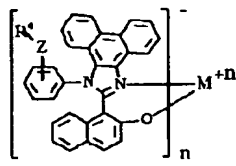
V-08



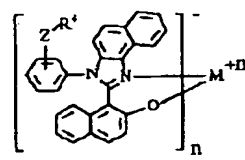
V-09



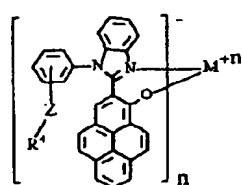
V-10



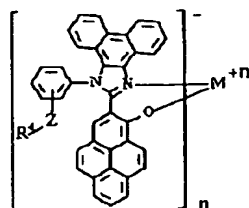
V-11



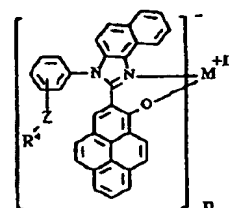
V-12



V-13



V-14



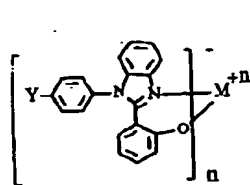
V-15

(式中、 $n$ は2または3の整数であり、 $M$ は二価の金属または三価の金属であり、 $n=2$ である場合、 $M$ はBe, Mg, Sr, Ba, Ca, Zn, Cd, Hg, Pd, Cuから成るグループから選択された二価の金属であり、 $n=3$ である場合、 $M$ はAl, Ga, In, Tlから成るグループから選択された三価の金属であり、 $Z$

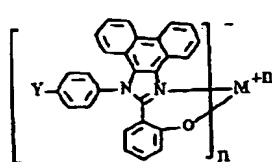
はOまたはSであり、 $R'$ はそれぞれ、1から18の炭素原子を有するアルキル、アリール基、及び縮合芳香環を完成させるのに必要な5から24の原子である。)

グループVI

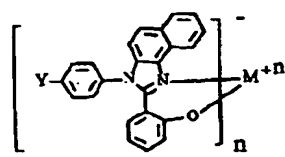
【化16】



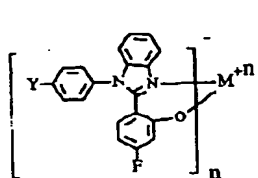
VI-01



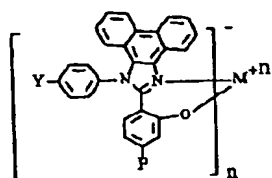
VI-02



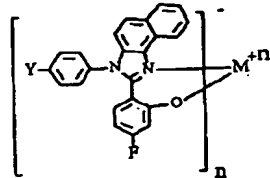
VI-03



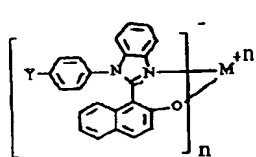
VI-04



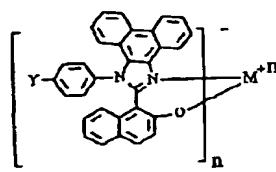
VI-05



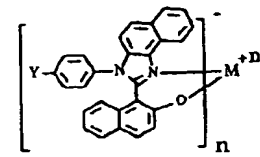
VI-06



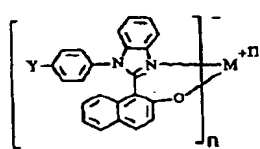
VI-07



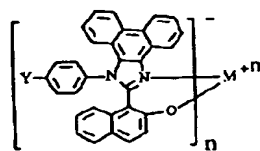
VI-08



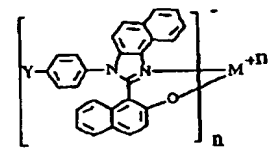
VI-09



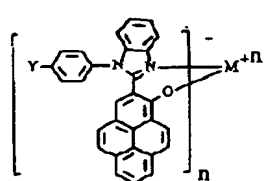
VI-10



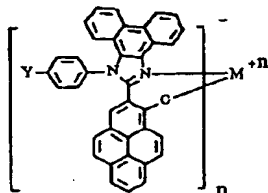
VI-11



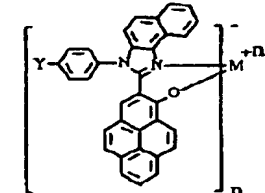
VI-12



VI-13



VI-14



VI-15

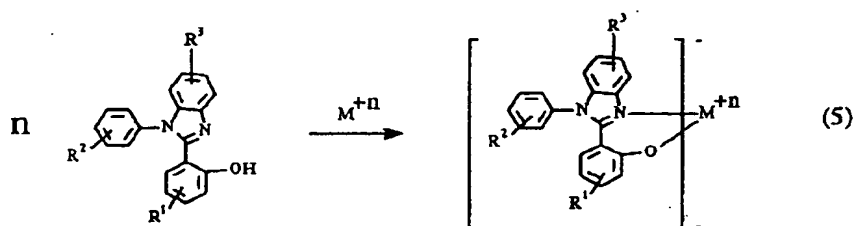
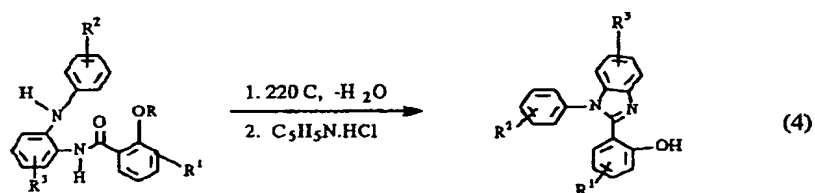
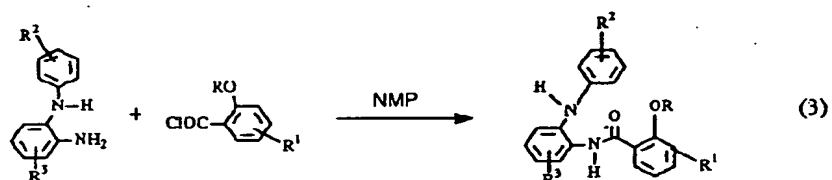
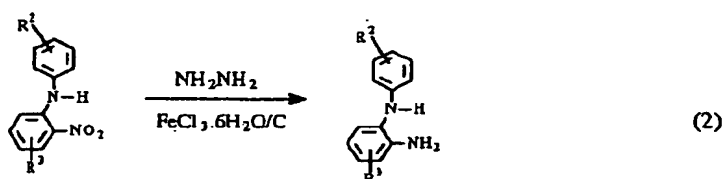
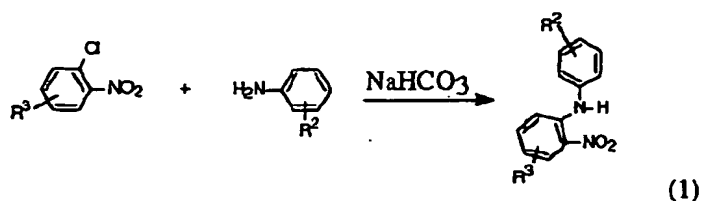
(式中、 $n$ は2または3の整数であり、 $M$ は二価の金属または三価の金属であり、 $n=2$ である場合、 $M$ はBe, Mg, Sr, Ba, Ca, Zn, Cd, Hg, Pd, Cuから成るグループから選択された二価の金属であり、 $n=3$ である場合、 $M$ はAl, Ga, In, Tlから成るグループから選択された三価の金属であり、 $Y$ は $NR^5R^6$ であり、 $R^5$ 及び $R^6$ はそれぞれ、ハロゲン、

1から18の炭素原子を有するアルキル基、アリール基、及び縮合芳香環を完成させるのに必要な5から24の原子である。)

この発明の発光材料は以下の順序で調製することができる。

【0037】

【化17】

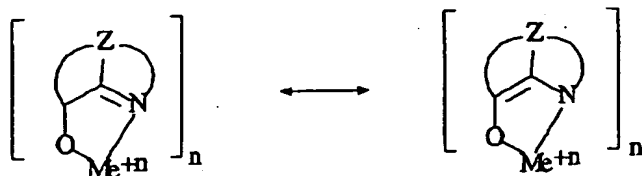


(式中、 $n$ は2または3の整数であり、 $M$ は二価の金属または三価の金属であり、 $n=2$ である場合、 $M$ はBe, Mg, Sr, Ba, Ca, Zn, Cd, Hg, Pd, Cuから成るグループから選択された二価の金属であり、 $n=3$ である場合、 $M$ はAl, Ga, In, Tlから成るグループから選択された三価の金属であり、 $R$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ 及び $R^3$ はそれぞれ、水素、1から18の炭素原子を有するアルキル基、アリール基、及び縮合芳香環を完成させるのに必要な5から24の原子である。)

この発明の有機ELデバイスの電子輸送層を形成するのに使用する好ましい材料は金属キレートオキシノイド化合物であり、例えば、オキシシン自体(8-キノリノールまたは8-ヒドロキシキノリンと一般に呼ばれる)のキレートが挙げられる。そのような化合物はレベルの高い性能を示すと共に、容易に薄膜にすることができる。企図したオキシノイド化合物の例は以下の構造式を満たすものである。

【0038】

【化18】



(式中、Meは金属であり、nは1から3の整数であり、Zは各場合において別個に、少なくとも2つの縮合芳香環を有する核を完成させる原子である。)

前述したことから、金属は1価、2価または3価の金属であることは明かである。金属は、例えば、リチウム、ナトリウムまたはカリウムなどのアルカリ金属、マグネシウムまたはカルシウムなどのアルカリ土類金属、ホウ素またはアルミニウムなどの土類金属とすることができる。一般に、有効なキレート金属として知られている1価、2価または3価の金属ならばどれでも使用することができる。

【0039】Zは少なくとも2つの縮合芳香環、その少なくとも1つはアゾールまたはアジン環である、を含む複素環核を完成させる。必要であれば、脂肪族環及び芳香族環の両方を含む追加の環を2つの必須の環と縮合させることができる。機能の改善なしに分子の高だけを追加することを避けるために、環原子の数は18以下に維持するのが好ましい。

【0040】有効なキレートオキシノイド化合物の例は以下の通りである。

【0041】アルミニウムトリスオキシシ[トリス(8-キノリノール)アルミニウムとしても知られる]

マグネシウムビスオキシシ[ビス(8-キノリノール)マグネシウムとしても知られる]

インジウムトリスオキシシ[トリス(8-キノリノール)インジウムとしても知られる]

リチウムオキシシ(8-キノリノールリチウムとしても知られる)

多層有機EL媒体のための好ましい材料はそれぞれ膜を形成することができる。すなわち、5000オングストローム未満の厚さを有する連続層として作製することができる。有機EL媒体を形成する好ましい方法は真空蒸着法である。この方法により非常に薄い欠陥のない連続層を形成することができる。特に、個々の層の厚さを約50オングストロームもの薄さで構成することができるが、依然として十分なELデバイス性能を実現する。一般には、有機EL媒体の全体の厚さは少なくとも約1000オングストロームであることが好ましい。

【0042】この発明のELデバイスの薄膜を形成するための他の方法としては、EL材料を含む溶液のスピンコーティングが挙げられる。スピンコーティング法と真空蒸着法を組み合わせても、多層ELデバイスの製造には有効である。

【0043】有機ELデバイスのアノード及びカソード

はそれぞれ、どのような好都合な従来の型もとることができる。アノードを介して有機ELデバイスからの光を透過させる場合、これを透光性基板上、例えば透明なあるいは実質的に透明なガラス板またはプラスチック膜に、導電性薄膜をコーティングすることにより達成すると好都合である。1つの型では、この発明の有機ELデバイスはガラス板上にコーティングされた酸化スズまたは酸化スズインジウムで構成された透光性アノードを含む歴史的実行に従うことができる。これらの実行はグルニー(Grunee)らのアメリカ合衆国特許第3,172,862号、グルニーのアメリカ合衆国特許第3,173,050号、ドレスナー(Dresner)の「アントラセンにおける二重注入エレクトロルミネセンス」と題するRCAレビュー, Volume 30, p.322-334, 1969、以上で引用したドレスナーのアメリカ合衆国特許第3,710,167号に開示されている。

【0044】この発明の有機ELデバイスは金属で構成されたカソードを使用することができ、金属としてはこれまでこの目的のためには有効であると考えられてきた仕事関数の高いまたは低い金属が挙げられる。予想されなかった作製、性能及び安定性に関する利点が仕事関数の低い金属と少なくとも1つの他の金属を組み合わせたものでカソードを形成することにより実現された。この開示内容の詳細は、タンク及びヴァン スライク(Van Slyke)によるアメリカ合衆国特許第4,885,211号を参照のこと。この開示内容はこの中で引用され、参照される。

【0045】

【実施例】この発明及びその利点は以下の実施例により更に説明する。

【0046】材料調製

実施例1. 2-(N-ビフェニル)-ニトロベンゼンの合成

4-アミノビフェニル(21.52g, 0.1274mol)と重炭酸ナトリウム(10.7g, 0.1274mol)を窒素雰囲気下に置き、130~150℃で3時間加熱して、水分を除去した。その後、1-クロロ-2-ニトロベンゼン(20.1g, 0.128mol)を加え、混合物を185~195℃で一晩中加熱した。その混合物を冷却した。ジクロロメタン及び酸性水を添加し、層を分離した。有機層を水洗いし、硫酸ナトリウムで乾燥させ、濃縮して焦げ茶色の固体を得た。その固体を最少量のジクロロメタン：ヘキサン(1:1)混合物中で溶解し、溶離剤としてジクロロメタン：ヘキサン



(1:1)を用いてシリカゲルカラムを通過させた。溶剤を除去した後、粗製の赤い生成物をアセトニトリルから再結晶させ、赤い針状結晶の2-(N-ビフェニル)-1-ニトロベンゼンを得た。重さは18.14gであり、収率は49%であった。

【0047】実施例2. N-ビフェニル-1, 2-フェニレンジアミンの合成

実施例1の材料、2-(N-ビフェニル)-ニトロベンゼン(10.22g, 0.0352mol)をメタノール135mlに溶解した。この溶液に1.39gのノリット(Norit)及び0.58gの塩化第二鉄・6水和物を添加した。この混合物を窒素雰囲気下に置き加熱して還流させた。20分後、ヒドラジン(19.1mol, 0.5969mol)をゆっくり45分かけて添加し、混合物を還流しながら12時間加熱し続けた。溶液を室温まで冷却し、ノリットをジクロロメタンで洗浄した。母液を蒸発させ、粗製生成物をジクロロメタン中に溶解した。水洗後、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥させ、濃縮して9.0gのN-ビフェニル-1, 2-フェニレンジアミンの白色固体を得た。収率は98.3%であった。

【0048】実施例3. 1-(N-ビフェニル)-2-[N'-(2'-メトキシフェニル)アミノ]ベンズアミドの合成

実施例2の材料、N-ビフェニル-1, 2-フェニレンジアミン(7.0g, 0.0269mol)は、室温、窒素雰囲気下で、27mlのN-メチル-2-ピロリジノン(NMP)中に溶解し、その後、その溶液にo-アニソイルクロリド(4.6g, 0.0269mol)を添加した。反応混合物を3時間室温で攪拌し、その後、反応温度を50℃に上げ30分間攪拌した。冷却後、溶液を100mlの冷水に攪拌しながら注ぎ入れた。得られた沈澱を母液で洗い、水洗いし10.4gの生成物を得た。収率は98%であった。

【0049】実施例4. o-(1-ビフェニル-2-ベンズイミダゾリル)フェノールの合成

実施例3の材料、1-(N-ビフェニル)-2-[N'-(2'-メトキシフェニル)アミノ]ベンズアミド(9.8g, 0.0249mol)を100ml丸底フラスコ内で、220℃、0.3atmの窒素圧下で約5時間加熱した。開始材料が完全に生成物に転化した後(TLCにより確認)、反応物を100℃まで冷却し、15.86gの塩酸ピリジンを添加し、その後溶液を加熱して4時間(約200~210℃で)還流した。反応物を室温まで冷却しジクロロメタン中に溶解した。水洗いして塩化ピリジンを除去した。塩化メチレン溶液は、溶離液として塩化メチレンを用いてシリカゲルカラムを通過させ、こげ茶色の着色剤を除去した。溶剤を除去した後、生成物をエタノール中で加熱した。室温まで冷却した後、混合物を母液で洗い茶色の固体として7.06g

の生成物を得た。収率は78.4%であった。

【0050】実施例5. トリス-[2-(2'-ヒドロキシフェニル)-1-ビフェニル-1H-ベンズイミダゾレート]アルミニウム[Al(BPBI)<sub>3</sub>]化合物II-01(式中、n=3、M=Al)の合成

実施例4の材料、o-(1-ビフェニル-2-ベンズイミダゾリル)フェノール(2.0g, 5.525mmol)を調製し、70mlのトルエンに溶解した。その後、トリスブチルアルミニウム(1.75ml, 1.84mmol, d=0.848, 25wt.%(1.0M)溶液)を添加し、混合物を加熱して還流させた。20分後、白色固体が溶液から析出し、混合物は更に3時間還流させた。室温まで冷却した後、混合物を母液で洗い、トルエンで洗浄し1.99gの白色固体生成物を得た。収率は97.6%であった。

【0051】実施例6. 1-(N-フェニル)-2-[N'-(2'-メトキシフェニル)アミノ]ベンズアミドの合成

50mLのN-メチルピロリジノン中のN-フェニル-1, 2-フェニレンジアミン(9.2g, 0.05mol)溶液に、室温で窒素雰囲気下、o-アニソイルクロリド(8.5g, 0.05mol)をスポイトにより徐々に添加した。反応混合物を室温で2時間攪拌した後、更に30分間反応温度を50℃に上げ攪拌した。その後室温まで冷却し、反応混合物を200mlの冷水中に攪拌しながら注ぎ込んだ。得られた沈澱を母液で洗い、水洗いした。乾燥後、1-(N-フェニル)-2-[N'-(2'-メトキシフェニル)アミノ]ベンズアミドを収集した。重さは15.2gで、収率は96%であった。

【0052】実施例7. o-(N-フェニル-2-ベンズイミダゾリル)フェノールの合成

方法A

実施例6の材料、1-(N-フェニル)-2-[N'-(2'-メトキシフェニル)アミノ]ベンズアミド(10.2g, 0.032mol)を100mLの三口フラスコ内で、220℃、0.3atm、窒素圧下、約3時間加熱した。開始材料が完全にベンズイミダゾールに転化(convert)した後(TLCで確認)、反応物を100℃まで冷却し、その後20gの塩酸ピリジンを添加した。反応混合物を加熱して3時間(約200℃で)還流させた。室温まで冷却した後、100mLの塩化メチレンに溶解させた。水洗いすることにより塩化ピリジンを除去した。塩化メチレン溶液は、塩化メチレンを溶離液とするシリカゲルカラムを通過させこげ茶色の着色剤を除去した。溶剤の除去後、粗製生成物をエタノールから結晶化させ、重さ7.4gの針状結晶型o-(N-フェニル-2-ベンズイミダゾリル)フェノールを得た。収率は80.4%であった。

【0053】実施例8. o-(N-フェニル-2-ベンズイミダゾリル)フェノールの合成

## 方法B

N-フェニル-1, 2-フェニレンジアミン (25 g、0.136 mol) を室温、窒素雰囲気下で、100 ml のN-メチル-2-ピロリジノン (NMP) に溶解し、その後o-アニソイルクロリド (23.2 g、0.136 mol) をその溶液に添加した。反応混合物を30分間室温で攪拌し、その後3時間温度を220℃まで上げ攪拌した。その間、白色固体が溶液から析出した。冷却後、反応混合物に150 ml の水を添加し、300 ml のジクロロメタンで生成物を抽出した。有機層を水洗いし、硫酸ナトリウムを用いて乾燥させた。溶剤を除去した後、所望の生成物であるo-(N-フェニル-2-ベンズイミダゾリル) アニソールが得られた。

【0054】上記のように調製したo-(N-フェニル-2-ベンズイミダゾリル) アニソールを丸底フラスコに入れ、50 g の塩酸ピリジンを添加し、フラスコを加熱して4時間 (約200~210℃) 還流させた。反応物を室温まで冷却した後、塩化メチレンに溶解させた。この溶液を水洗いすることにより塩化ピリジンを除去した。有機層は、溶離液として塩化メチレンを使用してシリカゲルカラムを通過させこげ茶色の着色剤を除去した。溶剤の除去後、粗製生成物をエタノールから再結晶化させ、重さ25.76 g の純粋生成物o-(1-フェニル-2-ベンズイミダゾリル) フェノールを得た。収率は66%であった。

【0055】実施例9. トリス-[2-(2'-ヒドロキシフェニル)-1-フェニル-1H-ベンズイミダゾレート] アルミニウム [Al(PBI)<sub>3</sub>] (化合物I-01、式中、n=3、M=Al) の合成

実施例7の材料、o-(N-フェニル-2-ベンズイミダゾリル) フェノール (5.73 g、0.02 mol) を還流しながら75 mL の乾燥エタノール中に溶解した。この溶液にアルミニウムイソプロポキシド (1.36 g、0.067 mol) を窒素雰囲気下で添加した。反応混合物を2時間30分還流した。沈澱を濾過しエタノールで洗浄した。乾燥後、5.4 g のトリス-[2-(2'-ヒドロキシフェニル)-1-フェニル-1H-ベンズイミダゾレート] アルミニウムを得た。収率は91.5%であった。

【0056】以上のようにして得られたトリス-[2-(2'-ヒドロキシフェニル)-1-フェニル-1H-ベンズイミダゾレート] アルミニウム (3.0 g) をバイレックスガラスポートに入れ、345℃、2 torr のアルゴン一定圧下で、小型オーブンをを用いて昇華させた。昇華させた材料を収集すると重さは2.3 gであった。収率は76.7%であった。

【0057】実施例10. ビス-[2-(2'-ヒドロキシフェニル)-1-フェニル-1H-ベンズイミダゾレート] ベリリウム [Be(PBI)<sub>2</sub>] (化合物I-01、式中、n=2、M=Be) の合成

実施例7の材料、o-(N-フェニル-2-ベンズイミダゾリル) フェノール (2.86 g、0.01 mol) を還流しながら60 mL の乾燥エタノール中に溶解した。この溶液に硫酸ベリリウム・4水和物 (0.9 g、2 ml の水中0.005 mol) を攪拌しながら添加した。2.0 N 水酸化ナトリウム溶液を添加して反応混合物のpHを約12に調整した。反応物を30分加熱して還流した。熱いうちに沈澱を濾過し、エタノールで洗浄し、オープンで乾燥させた。2.8 g のビス-[2-(2'-ヒドロキシフェニル)-1-フェニル-1H-ベンズイミダゾレート] ベリリウムが得られた。収率は96.5%であった。

【0058】実施例6から得られたビス-[2-(2'-ヒドロキシフェニル)-1-フェニル-1H-ベンズイミダゾレート] ベリリウム (2.8 g) をバイレックスガラスポートに入れ、345℃、2 torr のアルゴン一定圧下、小型オーブンをを用いて昇華させた。昇華させた材料を収集すると重さは2.0 gであった。収率は71.4%であった。

【0059】実施例11. トリス-[2-(2'-ヒドロキシフェニル)-1-フェニル-1H-ベンズイミダゾレート] 亜鉛 [Zn(PBI)<sub>2</sub>] (化合物I-01、式中、n=2、M=Zn) の合成

実施例7の材料、o-(N-フェニル-2-ベンズイミダゾリル) フェノール (2.87 g、0.01 mol) を還流しながら50 mL の乾燥エタノール中に溶解した。この溶液に酢酸亜鉛・2水和物 (1.10 g、0.005 mol) を窒素雰囲気下で添加した。反応混合物を2時間30分還流した。沈澱を濾過し、エタノールで洗浄した。乾燥後、2.80 g のトリス-[2-(2'-ヒドロキシフェニル)-1-フェニル-1H-ベンズイミダゾレート] 亜鉛を得た。収率は88.0%であった。

【0060】実施例12. トリス-[2-(2'-ヒドロキシフェニル)-1-フェニル-1H-ベンズイミダゾレート] 銅 (II) [Cu(PBI)<sub>2</sub>] (化合物I-01、式中、n=2、M=Cu) の合成

実施例7の材料、o-(N-フェニル-2-ベンズイミダゾリル) フェノール (2.87 g、0.01 mol) を調製し、還流しながら50 mL の乾燥エタノール中に溶解した。この溶液に酢酸銅・2水和物 (1.0 g、0.005 mol) を窒素雰囲気下で添加した。反応混合物を2時間30分還流した。沈澱を濾過し、エタノールで洗浄した。乾燥後、2.82 g のトリス-[2-(2'-ヒドロキシフェニル)-1-フェニル-1H-ベンズイミダゾレート] 銅 (II) を得た。収率は89.0%であった。

【0061】実施例13. トリス-[2-(2'-ヒドロキシフェニル)-1-フェニル-1H-ベンズイミダゾレート] マグネシウム [Mg(PBI)<sub>2</sub>] (化合物I-01、式中、n=2、M=Mg) の合成

物I-01、式中、 $n=2$ 、 $M=Mg$ ）の合成  
実施例7の材料、 $o$ -( $N$ -フェニル-2-ベンズイミダゾリル)フェノール(2.87g、0.01mol)を調製し、還流しながら50mLの乾燥エタノール中に溶解した。この溶液に酢酸マグネシウム・4水和物(1.07g、0.005mol)を窒素雰囲気下で添加した。反応混合物を2時間30分還流した。沈澱を濾過し、エタノールで洗浄した。乾燥後、2.80gのトリス-[2-(2'-ヒドロキシフェニル)-1-フェニル-1H-ベンズイミダゾレート]マグネシウムを得た。収率は87.0%であった。

【0062】ELデバイスの作製及び性能

実施例14. この発明の要求を満足するELデバイスを以下のようにして構成した。有機EL媒体は4つの有機層、すなわち、正孔注入層、正孔輸送層、発光層及び電子輸送層を有する。

【0063】a) 酸化スズインジウム(ITO)でコートしたガラス基板を逐次、市販の洗剤中で超音波洗浄し、脱イオン水中ですすぎ、トルエン蒸気中で脱脂し、数分間紫外光及びオゾンに曝露した。

【0064】b) 銅フタロシアニンの正孔注入層(150オングストローム)を、タンタルポートからの蒸発によりITOコート基板の上に蒸着させた。

【0065】c) 銅フタロシアニン層の上に $N$ 、 $N'$ -ビス-(1-ナフチル)- $N$ 、 $N'$ -ジフェニルベンジジンの正孔輸送層(600オングストローム)を、同様にタンタルポートからの蒸発により蒸着させた。

【0066】d) 実施例6からのビス-[2-(2'-ヒドロキシフェニル)-1-フェニル-1H-ベンズイミダゾレート]ベリリウム[ $Be(PBI)_3$ ]の発光層(300オングストローム)を正孔輸送層上にタンタルポートからの蒸発により蒸着させた。

【0067】e)  $Alq$ の電子輸送層(375オングストローム)を発光層上にタンタルポートからの蒸発により蒸着させた。

【0068】f)  $Alq$ 層の上面に蒸発により $Mg$ と $Ag$ の原子比が10:1から成るカソード層(2000オングストローム)を蒸着させた。

【0069】上記順序によりELデバイスの蒸着が完了した。その後、デバイスは乾燥グローブボックス内に密封し、雰囲気環境から保護した。

【0070】このELデバイスからの発光出力は、電流源が20mA/cm<sup>2</sup>、バイアス電圧が11.5ボルトで駆動した場合337cd/cm<sup>2</sup>であった。ELの色は青色であり、1931 CIE色座標は $X=0.158$ 、 $Y=0.168$ である。

【0071】実施例15. この発明の要求を満足するELデバイスを以下のようにして構成した。有機EL媒体は3つの有機層、すなわち、正孔注入層、正孔輸送層、及び電子輸送発光層を有する。

【0072】a) 酸化スズインジウム(ITO)でコートしたガラス基板を逐次、市販の洗剤中で超音波洗浄し、脱イオン水中ですすぎ、トルエン蒸気中で脱脂し、数分間紫外光及びオゾンに曝露した。

【0073】b) 銅フタロシアニンの正孔注入層(150オングストローム)を、タンタルポートからの蒸発によりITOコート基板の上に蒸着させた。

【0074】c) 銅フタロシアニン層の上に $N$ 、 $N'$ -ビス-(1-ナフチル)- $N$ 、 $N'$ -ジフェニルベンジジンの正孔輸送層(600オングストローム)を、同様にタンタルポートからの蒸発により蒸着させた。

【0075】d) 実施例4からのトリス-[2-(2'-ヒドロキシフェニル)-1-フェニル-1H-ベンズイミダゾレート]アルミニウム[ $Al(PBI)_3$ ]の電子輸送発光層(400オングストローム)を正孔輸送層上にタンタルポートからの蒸発により蒸着させた。

【0076】e) 電子輸送発光層の上面に蒸発により $Mg$ と $Ag$ の原子比が10:1から成るカソード層(2000オングストローム)を蒸着させた。

【0077】上記順序によりELデバイスの蒸着が完了した。その後、デバイスは乾燥グローブボックス内に密封し、雰囲気環境から保護した。

【0078】このELデバイスからの発光出力は、電流源が20mA/cm<sup>2</sup>、バイアス電圧が11.0ボルトで駆動した場合216cd/m<sup>2</sup>であった。ELの色は青色であり、1931 CIE色座標は $X=0.153$ 、 $Y=0.125$ である。

【0079】実施例16. この発明の要求を満足するELデバイスを以下のようにして構成した。有機EL媒体は3つの有機層、すなわち、正孔注入層、正孔輸送層、及び電子輸送発光層を有する。

【0080】a) 酸化スズインジウム(ITO)でコートしたガラス基板を逐次、市販の洗剤中で超音波洗浄し、脱イオン水中ですすぎ、トルエン蒸気中で脱脂し、数分間紫外光及びオゾンに曝露した。

【0081】b) 銅フタロシアニンの正孔注入層(150オングストローム)を、タンタルポートからの蒸発によりITOコート基板の上に蒸着させた。

【0082】c) 銅フタロシアニン層の上に $N$ 、 $N'$ -ビス-(1-ナフチル)- $N$ 、 $N'$ -ジフェニルベンジジンの正孔輸送層(600オングストローム)を、同様にタンタルポートからの蒸発により蒸着させた。

【0083】d) 実施例6からのトリス-[2-(2'-ヒドロキシフェニル)-1-フェニル-1H-ベンズイミダゾレート]ベリリウム[ $Be(PBI)_2$ ]の電子輸送発光層(400オングストローム)を正孔輸送層上にタンタルポートからの蒸発により蒸着させた。

【0084】e) 電子輸送発光層の上面に蒸発により $Mg$ と $Ag$ の原子比が10:1から成るカソード層(2000オングストローム)を蒸着させた。

【0085】上記順序によりELデバイスの蒸着が完了した。その後、デバイスは乾燥グローブボックス内に密封し、雰囲気環境から保護した。

【0086】このELデバイスからの発光出力は、電流源が $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 、バイアス電圧が8.7ボルトで駆動した場合 $504\text{cd}/\text{m}^2$ であった。ELの色は青色であり、1931 CIE色座標は $X=0.154$ 、 $Y=0.151$ である。

【0087】この発明について特に一定の好ましい実施の形態に関し詳細に説明してきたが、この発明の精神及び範囲内で変形及び変更が可能であることは理解されるであろう。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明にかかる好ましいELデバイスの多層構造の概略図である。

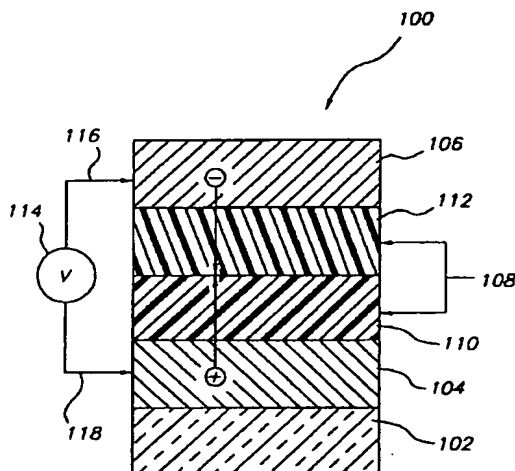
【図2】 本発明にかかる好ましいELデバイスの多層構造の概略図である。

【図3】 本発明にかかる好ましいELデバイスの多層構造の概略図である。

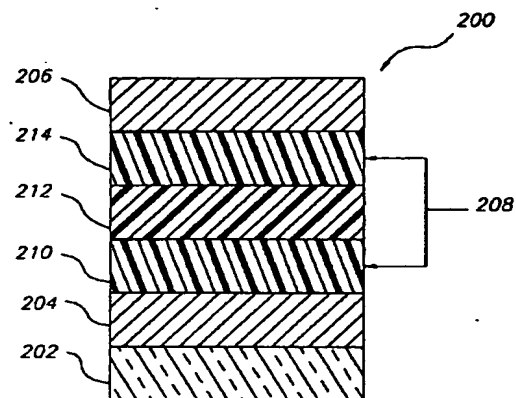
【符号の説明】

100 ELデバイス、102 基板、104 アノード、106 カソード、108 有機EL媒体、110 正孔輸送層、112 電子輸送層、114 外部電源。

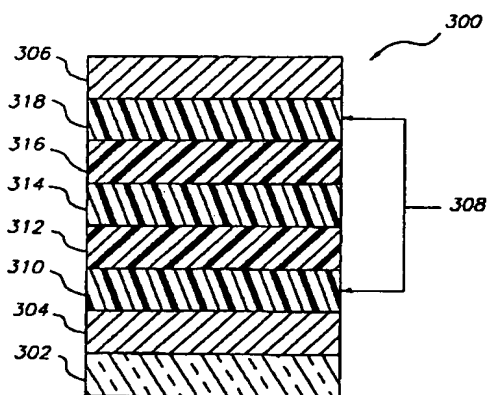
【図1】



【図2】



【図3】



【手続補正書】

【提出日】平成10年7月9日

【手続補正1】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図1

【補正方法】変更

【補正内容】

【図1】

